

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 9 月 22 日 (22.09.2005)

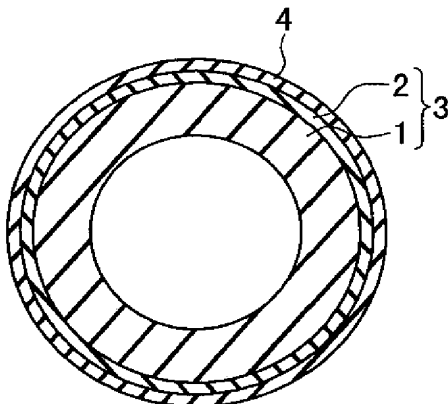
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/087356 A1

- (51) 国際特許分類: B01D 71/02, 53/22, (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/004514
- (22) 国際出願日: 2005 年 3 月 15 日 (15.03.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-076027 2004 年 3 月 17 日 (17.03.2004) JP
特願2004-076059 2004 年 3 月 17 日 (17.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社物産ナノテク研究所 (BUSSAN NANOTECH RESEARCH INSTITUTE, INC.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町一丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 相澤 正信 (AIZAWA, Masanobu) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町一丁目 2 番 1 号 株式会社物産ナノテク研究所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 柳瀬 睦肇, 外(YANASE, Mutsuyasu et al.); 〒1690075 東京都新宿区高田馬場 1-2-0-1 0-2 0 3 進歩国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SEPARATION MEMBRANE

(54) 発明の名称: 分離膜



(57) Abstract: Disclosed is a separation membrane exhibiting high separation performance while having a high permeation rate at the same time. Specifically disclosed is a separation membrane comprising a porous base composed of a ceramic sintered material mainly containing alumina and a zeolite thin film formed over the surface of the porous base. This separation membrane is characterized in that the porous base comprises at least a base layer, and a foundation layer formed over the surface of the base layer as a foundation for the zeolite thin film, and the average pore size of the foundation layer is smaller than that of the base layer.

(57) 要約: 【課題】 高い分離特性を得ると同時に、高い透過速度を得ることが出来る分離膜を提供すること。【解決手段】 主成分がアルミナからなるセラミック焼結材の多孔質基体と、該多孔質基体の表面に製膜されたゼオライト薄膜と、を備える分離膜であって、前記多孔質基体は、基層と、該基層の表面に形成された前記ゼオライト薄膜の下地層とを少なくとも有し、前記下地層の平均細孔径が、前記基層の平均細孔径よりも小さいことを特徴とする。

WO 2005/087356 A1

明 細 書

分離膜

技術分野

- [0001] 本発明は、分離膜に係わり、特に、高い分離係数だけでなく高い透過係数を同時に実現することが可能な分離膜に関する。

背景技術

- [0002] ゼオライトは分子程度の大きさの細孔を有する結晶性アルミノケイ酸塩であり、ゼオライトからなる膜は分子のサイズや形状の違いにより選択的に分子を通過させる性質を有するので、分子ふるいとして広く利用されている。なかでも水と有機溶剤等の分離膜としての用途が注目されている。しかしながら、分離膜として機能するゼオライト膜は単体では十分な機械的強度を有さないので、セラミックス等からなる多孔質基体に支持した状態で使用するのが普通である。
- [0003] 多孔質基体上にゼオライト膜を製膜する代表的な方法としては、シリカ源とアルミナ源を主原料とする原料中に多孔質基体を浸漬させた状態で、水熱反応によりゼオライト膜を多孔質基体表面に付着するように合成する方法がある。シリカ源とアルミナ源を含有するスラリー状の原料中に多孔質基体を浸漬させて適当な温度条件とすると、スラリー中の微細なゼオライト種結晶を核としてゼオライトが成長して膜が形成される。
- [0004] 多孔質基体にゼオライトの種結晶を担持させた状態で水熱反応によりゼオライト膜を製造する方法自体は公知である(例えば特開平7-185275号公報参照)。
- [0005] この水熱反応法においては、過飽和のスラリー中に多孔質基体を浸漬させると、微細なゼオライト種結晶が多孔質基体の表面に付着してゼオライト膜が成長するのみならず、スラリー中で大きく成長したゼオライト結晶が多孔質基体の表面に付着してゼオライト膜が成長する。このようにして形成されたゼオライト膜は均一な孔径及び膜厚を有さず、ピンホールが生じやすいという問題がある。このため水熱反応により多孔質基体上でゼオライト膜を合成する際には、予めセラミックス等の多孔質基体に種結晶を担持させ、スラリー中のゼオライト原料の濃度を低く設定することが提案されて

いる。

[0006] 特許文献1:特開平7-185275号公報(第8-第18段落)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] このような分離膜において、その多孔質基体の細孔径が重要なパラメータとなることが、発明者らの検討によって明らかになった。この検討によれば、多孔質基体の細孔径が所定の値よりも大きい場合には、ゼオライト結晶で容易に基体の細孔を埋めることが出来ずにピンホールが形成されるため、分離膜の分離特性が低下し、その一方で多孔質基体の細孔径が所定の値よりも小さい場合には、ピンホールの形成を抑制できる反面、支持体の細孔が小さく透過抵抗が高いため、透過速度が低下する。

[0008] 本発明は上記のような事情を考慮してなされたものであり、その目的は、高い分離特性を得ると同時に、高い透過速度を得ることが出来る分離膜を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 上記課題を解決するため、本発明に係る分離膜は、主成分がアルミナからなるセラミック焼結材の多孔質基体と、

該多孔質基体の表面に製膜されたゼオライト薄膜と、

を備える分離膜であって、

前記多孔質基体は、基層と、該基層の表面に形成された前記ゼオライト薄膜の下地層とを有し、

前記下地層の平均細孔径が、前記基層の平均細孔径よりも小さいことを特徴とする。

[0010] 上記分離膜によれば、平均細孔径が比較的小さい下地層に接触させてゼオライト薄膜が形成されるために、ピンホールの形成を抑制しつつ緻密でより薄いゼオライト薄膜が得られる。また、ゼオライト薄膜が接触しない基層は下地層よりも平均細孔径が大きいので、基層において高いガス透過速度を得ることができる。このため、高い分離特性と高い透過速度とを同時に実現することが出来る分離膜を得ることができる。

なお、下地層と基層との間に前記2層と平均細孔径の異なる層を1以上有していたとしても本発明と同様のものであると考えることができ、本発明と同様の作用効果を奏するものである。

[0011] また、本発明に係る分離膜においては、前記多孔質基体の窒素ガス透過速度が、 $200\sim 7000\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{hr}\cdot\text{atm})$ であることが好ましい。より好ましくは、前記多孔質基体の窒素ガス透過速度が、 $400\sim 7000\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{hr}\cdot\text{atm})$ であることを特徴とする。

[0012] 上記分離膜によれば、多孔質基体が $200\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{hr}\cdot\text{atm})$ より大きい窒素ガス透過速度を有するため、十分な通気性を確保できる。従って、例えば大量のアルコールと水を分離するための分離膜として使用する際にも、水の透過速度を十分に高めることができ、十分な分離能率を確保することができる。また、窒素ガス透過速度を $7000\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{hr}\cdot\text{atm})$ 以上とすると、多孔質基体の気孔率を高める、平均細孔径を大きくするなど、多孔質基体の特性を決定するパラメータを変更する必要がある。気孔率を高めると、多孔質基体の機械強度が得られなくなり、平均細孔径を大きくすると、後述する通り、ゼオライト薄膜を形成する際にピンホールが発生し、分離膜としての分離特性が得られない。このため、窒素ガス透過速度を $200\sim 7000\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{hr}\cdot\text{atm})$ に調整するようにしている。また、前記多孔質基体の窒素ガス速度が $400\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{hr}\cdot\text{atm})$ 以上となることで、さらなる分離能率を得ることが可能となる。

[0013] また、本発明に係る分離膜においては、前記多孔質基体が多層構造からなるものとすることも可能である。また、本発明に係る多孔質基体においては、平均細孔径の異なる複数の層を有することも可能である。

[0014] また、本発明に係る分離膜において、前記多孔質基体は、基層と、該基層の表面に形成された前記ゼオライト薄膜の下地層とを有し、前記基層の平均細孔径が $4\sim 12\mu\text{m}$ であり、前記下地層の平均細孔径が $0.4\sim 1.2\mu\text{m}$ であることも可能である。

[0015] 上記分離膜によれば、基層の平均細孔径を $4\sim 12\mu\text{m}$ と大きくすることにより、通気性を高くできる。なお、基層の平均細孔径を $12\mu\text{m}$ 以下とすることは、下地層を形成した際にピンホールが発生することを防ぐためである。下地層にピンホールの発生を防止することは、下地層の表面に形成するゼオライト薄膜にピンホールが発生する

ことを防ぐ上で重要である。また、下地層の平均細孔径を $0.4\sim1.2\mu\text{m}$ と小さくすることにより、ゼオライト膜を薄く製膜することができる。その結果、従来の分離膜に比べて極めて高い分離能率を実現することができる。

[0016] また、本発明に係る分離膜においては、前記基層の厚さが $1\sim3\text{mm}$ であり、前記下地層の厚さが $10\sim200\mu\text{m}$ であることが好ましい。基層の厚さが厚い場合には、上記窒素ガス透過速度が得られず、分離膜の透過係数が十分に得られない。また、基層の厚さが薄い場合には、十分な機械強度が得られない。よって、基層の厚さは $1\sim3\text{mm}$ が適当である。また、下地層の厚さが厚い場合には上記窒素ガス透過速度が得られず、分離膜の透過係数が十分に得られない。また、下地層の厚さが薄い場合には、下地層に大きな孔径のピンホールが発生し、この下地層上に製膜されたゼオライト薄膜にもピンホールが発生するため、十分な分離係数が得られない。よって、下地層の厚さは、 $10\sim200\mu\text{m}$ が適当である。

[0017] また、本発明に係る分離膜においては、前記下地層を構成する粒子のアスペクト比が 1.05 以上であることが好ましい。これにより、分離性能を高めることができる。

[0018] また、本発明に係る分離膜においては、前記下地層を構成する粒子のアスペクト比が 1.2 以上であることがより好ましい。これにより、分離性能をより高めることができる。

[0019] また、本発明に係る分離膜においては、前記多孔質基体の気孔率が $20\sim50\%$ であることが好ましい。

[0020] また、本発明に係る分離膜においては、前記多孔質基体の気孔率が $35\sim40\%$ であることがより好ましい。

[0021] また、本発明に係る分離膜において、前記多孔質基体は、水を用いたバブルポイント法で測定される最大細孔径が $9\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。これにより、分離性能を高めることができる。なお、バブルポイント法とは、微細孔に毛細管現象により液体を吸液させておき、片側から適切な気体により圧力をかけ、最大孔より反対側に連続して気泡が発生してくるときの圧力と液体の表面張力から孔径を求めるものであり、詳しくは後述する。

[0022] また、本発明に係る分離膜において、前記多孔質基体は、水を用いたバブルポイント法で測定される最大細孔径が $7\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。最大細孔径を

制御することは、下地層の表面に形成されるゼオライト薄膜のピンホールの発生を防止し、より高い分離性能を得るために非常に重要である。

また、本発明に係る上記分離膜において、前記多孔質基体に含有するCaとKの合計含有率は、0.8mol%以下であることが好ましく、0.5mol%以下であることがより好ましい。多孔質基体に含有するCaとKの合計含有率を0.8mol%以下、より好ましくは0.5mol%以下とし、CaとKの含有量を少なくすることにより、ゼオライト薄膜を形成するときに、強アルカリの水熱反応溶液で多孔質基体に水熱反応を行っても、多孔質基体中のCaやKが水熱反応溶液中に溶解することによる多孔質基体の強度低下を抑制できる。従って、分離膜として機能させる際に使用に十分耐え得る膜の機械的強度を確保することができる。

発明の効果

- [0023] 以上説明したように本発明によれば、高い分離特性を得ると同時に、高い透過速度を得ることが出来る分離膜を提供することができる。

発明を実施するための形態

- [0024] 以下、図面を参照して本発明の実施の形態について説明する。

図1は、本発明の実施の形態による分離膜の一部を示す断面図である。

分離膜は、主成分がアルミナからなるセラミック焼結材の多孔質基体3を有している。多孔質基体3は、基層の一例である素管1と、この素管1の表面に形成された下地層2とを有している。素管1の平均細孔径は4〜12 μ mであることが好ましく、下地層2の平均細孔径は0.4〜1.2 μ mであることが好ましい。前記素管1の厚さが1〜3mmであり、前記下地層2の厚さが10〜200 μ mであることが好ましい。多孔質基体3の表面にはゼオライト膜4が製膜されている。多孔質基体3に含有するCaとKの合計含有率は、0.8mol%以下であることが好ましく、0.5mol%以下であることがより好ましい。

- [0025] 図2は、分離膜の基層の一例としての素管を作製する方法を示すフロー図である。

まず、図2の上段に示す焼結助剤粉末M1（例えばCaO、CaCO₃、又はHfO等）及び水M3をボールミルによって混合する(S4)。

- [0026] 次いで、バインダーM2（例えばメチルセルロース系バインダー等）及び高純度アル

ミナ粉末M5(例えば90%以上の純度のアルミナ粉末)を準備し、このバインダーとこのアルミナ粉末と前記の混合物とを混練する(S6)。尚、前記バインダーM2は5〜20体積%程度とする。

[0027] 次いで、前記の混練物を押出し成形することにより素管1を作製する(S7)。次に、この素管1を乾燥させ(S8)、脱脂を行う(S9)。次いで、素管1を焼成する(S10)。この際の条件は、大気雰囲気、温度が1150〜1800℃、焼成時間が1〜4時間とする。このようにして図1に示す主成分がアルミナからなるセラミック焼結材の素管1を作製する(S11)。

[0028] 次に、前記素管の外表面に下地層を形成する方法について図3を参照しつつ説明する。

図3に示すように、高純度アルミナ粉末M6、 α テルピネオールM7、エタノールM8、エチルセルロース系バインダーM9を、30:75:25:4の重量比で混合して攪拌する。これによりスラリーを作製する(S12)。

[0029] 次いで、前記スラリーに前記素管をディッピングする(S13)。この際、素管1内はスラリーが接触しないように、該素管1の一端を閉じ、該素管1の他端を吸引するのでもよいし、素管1を前記スラリーに単に浸漬する方法でもよい。また、スラリー側を加圧するのでもよい。

[0030] 次いで、素管1を乾燥させ(S14)、焼成する(S15)。この際の焼成条件は、大気雰囲気、温度が1100〜1500℃、焼成時間が1〜4時間とする。このようにして図1に示すように素管1の外表面に下地層2を形成して管状の多孔質基体3を作製する。前記下地層2の主成分はアルミナからなるセラミック焼結材である。

[0031] 尚、本実施の形態では、アルミナを主成分とする多孔質基体を用いているが、他の材質(セラミックス、有機高分子又は金属)からなる多孔質基体を用いることも可能である。例えば、他のセラミックスとしては、ムライト、シリカ、チタニア、ジルコニア等が好ましく、金属としてはステンレススチール、焼結されたニッケル又は焼結されたニッケルと鉄の混合物等が好ましい。

[0032] 多孔質基体3は、水を用いたバブルポイント法で測定される最大細孔径が9 μ m以下であることが好ましく、最大細孔径が7 μ m以下であることがより好ましい。

バブルポイント法とは、微細孔に毛細管現象により液体を吸液させておき、片側から適切な気体により圧力をかけ、最大孔より反対側に連続して気泡が発生してくるときの圧力と液体の表面張力から孔径を求めるもので、次の式から得られる。

$$r = -2 \gamma \cos \theta / P$$

γ が液体の表面張力、 θ が液体と膜の接触角、 P が圧力 (バブルポイント)、 r が膜の細孔径である。

尚、バブルポイント法は、ASTM (アメリカ材料試験協会) の規格 (F316-86) による多孔質体の最大細孔径を測定する方法であって、再現性に優れている。

[0033] 次に、前記下地層の表面にゼオライト膜を製膜する方法について図4を参照しつつ説明する。

[1] 種結晶の多孔質基体への付着

ゼオライトの合成反応に先立って、下地層2にゼオライトの種結晶を付着させる。ゼオライトの種結晶の平均径 d_{sm} と下地層の平均細孔径 d_{tm} との関係が $1/3 \leq d_{tm}/d_{sm} \leq 10$ を満足することが好ましく、より好ましくは $1 \leq d_{tm}/d_{sm} \leq 4$ を満足することである。例えば種結晶の平均径 d_{sm} が $0.3 \mu m$ であり、下地層の平均細孔径 d_{tm} が $0.6 \mu m$ であると、 d_{tm}/d_{sm} が2となり、上記の関係を満足する。上記の関係を満足することが好ましい理由は、最終的に製膜されるゼオライト膜4の膜厚は下地層2の平均細孔径 d_{tm} とゼオライト種結晶の平均径 d_{sm} との関係で決まるからである。 d_{tm}/d_{sm} が $1/3$ より小さい場合、十分に連続的に結晶化したゼオライト膜が得られず、また、ゼオライト膜中のピンホールが発生率が増加して、その結果分離性能が低下する。また、 d_{tm}/d_{sm} が10より大きい場合、下地層へのゼオライト種結晶の付着量が過度に増大し、その結果、例えばディッピング後の乾燥工程において種結晶中にクラックが生じ、ゼオライト膜製膜後の分離膜の分離性能が低下する。

[0034] (1) 種結晶

ゼオライトの微細粒子 (ゼオライト種結晶粉末M10) を水に入れて混合し、攪拌してスラリーにする (S16)。ゼオライトの微細粒子 (種結晶) の平均径 d_{sm} は、例えば $0.3 \mu m$ であり、スラリー中に含まれる種結晶の濃度は0.5質量%であるのが好ましい。

[0035] (2) 多孔質基体

多孔質基体上にゼオライト膜を形成したものを分子ふるい等として利用する場合、(a) ゼオライト膜を強固に担持することができ、(b) 圧損ができるだけ小さく、かつ(c) 多孔質基体が十分な自己支持性(機械的強度)を有するという条件を満たすように、多孔質基体の平均細孔径等を設定するのが好ましい。具体的には、多孔質基体の素管(基層)1の平均細孔径は4-12 μm であるのが好ましく、6-8 μm であるのがより好ましい。素管1の肉厚は1-3mmであるのが好ましく、1mm程度がより好ましい。下地層2の平均細孔径は0.4-1.2 μm であるのが好ましく、0.5-0.9 μm であるのがより好ましい。下地層2の厚さは10-200 μm であるのが好ましく、50 μm 程度がより好ましい。また、多孔質基体の気孔率は20-50%であるのが好ましく、35-40%であるのがより好ましい。

[0036] 多孔質基体の形状は特に限定されず、管状、平板状、ハニカム状、中空糸状、ペレット状等、種々の形状のものを使用できる。例えば管状の場合、多孔質基体の大きさは特に限定されないが、実用的には長さ2-200cm程度、内径0.5-2cm、厚さ0.5-4mm程度である。

[0037] (3) 種結晶の付着

ゼオライトの種結晶を含むスラリーに多孔質基体3をディッピングする(S17)。尚、前記スラリーを多孔質基体に付着させるには、多孔質基体の形状に応じてディップコート法、スプレーコート法、塗布法、濾過法等の方法を適宜選択する。多孔質基体とスラリーとの接触時間は0.5-60分間が好ましく、1-10分間がより好ましい。

[0038] 種結晶を付着させた後、多孔質基体を乾燥させるのが好ましい(S18)。高温で乾燥させると、溶媒の蒸発が早く、種結晶粒子の凝集が多くなるため、均一な種結晶付着状態を壊してしまうおそれがあるので好ましくない。このため乾燥は70℃以下で行うのが好ましい。加熱時間を短くするため、室温乾燥と加熱乾燥を組み合わせで行うのがより好ましい。乾燥は多孔質基体が十分に乾燥するまで行えばよく、乾燥時間は特に限定されないが、通常2-24時間程度で良い。

[0039] [2] ゼオライトの合成反応

多孔質基体上でのゼオライト膜の合成は、水熱合成法、気相法等により行うことができる。以下水熱合成法を例にとって、ゼオライト膜の合成方法を説明するが、本発

明はこれに限定されない。

[0040] ・ 原料

水熱反応の原料M12～M15を水に加えて攪拌し、ゼオライト合成反応に使用する反応溶液又はスラリーを作製する。原料はアルミナ源及びシリカ源と、必要に応じてアルカリ金属源及び／又はアルカリ土類金属源である。アルミナ源としては、水酸化アルミニウム、アルミン酸ナトリウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム等のアルミニウム塩の他、アルミナ粉末、コロイダルアルミナ等が挙げられる。シリカ源としては、ケイ酸ナトリウム、水ガラス、ケイ酸カリウム等のアルカリ金属ケイ酸塩の他、シリカ粉末、ケイ酸、コロイダルシリカ、ケイ素アルコキシド(アルミニウムイソプロポキシド等)等が挙げられる。アルカリ(土類)金属源としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム等が挙げられる。アルカリ金属ケイ酸塩は、シリカ源及びアルカリ金属源として兼用できる。

[0041] シリカ源とアルミナ源のモル比($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ に換算)は、目的とするゼオライトの組成によって適宜決定する。

[0042] 反応溶液又はスラリーに、ゼオライトの結晶化促進剤を添加しても良い。結晶化促進剤としては、テトラプロピルアンモニウムブロマイドや、テトラブチルアンモニウムブロマイド等が挙げられる。

[0043] (2) 加熱処理

種結晶を付着させた多孔質基体3に反応溶液又はスラリーを接触させ(例えば反応溶液又はスラリー中に浸漬し)、加熱処理する(S19)。加熱温度は40～200℃が好ましく、80～150℃がより好ましい。加熱温度が40℃未満であると、ゼオライトの合成反応が十分に起こらない。また200℃超であると、ゼオライトの合成反応を制御するのが困難であり、均一なゼオライト膜が得られない。加熱時間は加熱温度に応じて適宜変更し得るが、一般に1～100時間であれば良い。なお水系の反応溶液又はスラリーを100℃超の温度に保持する場合、オートクレーブ中で加熱してもよい。

[0044] [3] ゼオライト膜

上記の方法により、図1に示す下地膜2の表面にゼオライト膜4を製膜することができ、分離膜が作製される(S20)。なお、水熱合成による製膜方法では、ゼオライト膜

を構成するゼオライト結晶は、下地層2の表面だけでなく、下地層2の細孔内にも形成される。本発明の製造方法により、MFI型、X型、Y型、A型、T型等、種々の組成及び構造を有するゼオライト膜を製造できる。これらのゼオライト膜は分離膜として使用できる。

得られるゼオライト膜を分離膜として使用する場合、その性能は透過物質の透過速度と分離係数とにより表すことができる。ここで、分離係数とは、例えばエタノールと水を分離する場合、分離前の水の濃度を A_1 質量%、エタノールの濃度を A_2 質量%とし、膜を透過した液体又は気体中の水の濃度を B_1 質量%、エタノールの濃度を B_2 質量%とすると、下記式(1):

$$\alpha = (B_1 / B_2) / (A_1 / A_2) \cdots (1)$$

により表されるものである。分離係数 α が大きいほど、分離膜の性能が良いことになる。

[0045] 尚、上記実施の形態では、基層と下地層からなる2層構造の多孔質基体を用いているが、3層以上の構造の多孔質基体を用いることも可能である。

[0046] 上記実施の形態によれば、平均細孔径が4〜12 μm の素管(基層)1の外表面に、平均細孔径が0.4〜1.2 μm の下地層2を形成し、この下地層2の表面にゼオライト膜4を製膜する。基層の平均細孔径を大きくすることにより通気性を高くし、下地層の平均細孔径を小さくすることによりピンホールの形成を抑制しつつゼオライト膜4を薄く製膜することが可能となる。これにより、従来の分離膜に比べて極めて高い分離性能を実現することが可能となる。

[0047] 尚、本発明は上述した実施の形態に限定されるものではなく、本発明の主旨を逸脱しない範囲内で種々変更して実施することが可能である。

実施例

[0048] 以下、実施例について説明する。

(実施例1)

まず、MgOおよび CaCO_3 からなる焼結助剤粉末及び水をボールミルによって混合する。次いで、高純度アルミナ粉末およびメチルセルローズ系バインダーを準備し、このアルミナ粉末等と前記の混合物とを混練する。

- [0049] 次いで、前記の混練物を押出し成形することにより素管を作製し、この素管を乾燥させ、脱脂を行う。次いで、素管を焼成する。このようにして主成分がアルミナからなるセラミック焼結材の素管を作製する。なお、基層の平均細孔径は $7\mu\text{m}$ 、気孔率は40%であった。
- [0050] 次に、前記素管の外表面に下地層を形成する。
- 高純度アルミナ粉末、 α -テルピネオール、エタノール、エチルセルローズ系バインダーを、30:75:25:4の重量比で混合して攪拌する。これによりスラリーを作製する。次いで、前記スラリーに前記素管をディッピングする。これにより、素管の外表面にスラリーを付着させる。次いで、素管を乾燥させ、焼成する。これにより、素管の外表面に下地層を形成する。このようにして外表面に下地層を有する素管からなる多孔質基体を作製する。なお、下地層の平均細孔径を $0.8\mu\text{m}$ 、膜厚を $30\mu\text{m}$ とし、室素ガス透過速度は $900\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{hr}\cdot\text{atm})$ であった。
- [0051] ゼオライトの微粒子(粒径 300nm)を水に入れて攪拌し、0.5質量%の濃度のスラリーを作製する。このスラリーに上述したような α -アルミナからなる多孔質基体(外径 10mm 、内径 6mm 、長さ 13cm)を3分間浸漬した後、約 0.2cm/s の速度で引き上げた。これを 25°C の恒温槽中で2時間乾燥した後、 40°C の恒温槽中で16時間乾燥した。
- [0052] ケイ酸ナトリウム、水酸化アルミニウム及び蒸留水を、各成分のモル比が $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=75$ となるように混合し、PH13の水熱反応溶液とした。この反応溶液に種結晶層を付与した多孔質基体を浸漬して、 100°C で5時間保持した結果、多孔質基体の表面(下地層表面)にゼオライト膜が形成された。
- [0053] 上記のように、得られた分離膜(多孔質基体の表面にゼオライト膜を形成した分離膜)の分離性能を評価するために、図5に示すパーバレーション(PV)試験装置を組み立てた。このPV試験装置は、供給液Aの供給を受ける管11及び攪拌装着12を具備する容器7と、容器7の内部に設置された分離器8と、分離器8の開放端に連結した管6と、管6の末端に液体室素トラップ9を介して接続した真空ポンプ10とを有する。分離器8は、上記分離膜(多孔質基体の表面にゼオライト膜を形成したもの)である。なお管6の途中には真空ゲージ5が取り付けられている。

[0054] このPV試験装置の容器7に、管11を介して75℃の供給液A(エタノール／水の質量比＝90/10)を供給し、真空ポンプ10により分離器8内を吸引した(真空ゲージ5による真空度:10～1000Pa)。分離器2を透過した液Bは液体窒素トラップ9で捕集された。供給液Aと透過液Bの組成をガスクロマトグラフ[(株)島津製作所製 GC-14B]を用いて測定し、分離係数 α および水の透過速度であるフラックスQを求めた。この結果、分離係数 α は30000、フラックスQは8.0kg/m²hであった。

[0055] (実施例2)

実施例1に記載した基体の製法と同様に、窒素ガス透過速度が200m³/(m²・hr・atm)、250m³/(m²・hr・atm)、900m³/(m²・hr・atm)となるように調整した基体を作製した。なお、素管の厚みをそれぞれ3mm、3mm、1mmとし、素管の気孔率を30%、35%、40%とした。また、各基体の下地層の平均細孔径を0.8μm、膜厚を30μmとした。そして、用意した各基体表面にゼオライト膜を製膜し、分離膜を作製した。

各分離膜に75℃の供給液(エタノール／水の質量比＝90/10)を供給し、水の透過速度であるフラックスQ(kg/m²h)を測定した。測定結果を図6に示す。

[0056] 図6によれば、窒素ガス透過速度が速い分離膜ほどフラックスQが大きくなることが確認できた。即ち、窒素ガス透過速度が200m³/(m²・hr・atm)の場合はフラックスQが5.0kg/m²hであり、250m³/(m²・hr・atm)の場合は5.5kg/m²hであり、900m³/(m²・hr・atm)の場合は8.0kg/m²hであった。従って、分離膜は通気性が良い方が水の透過速度を高めることができることから、窒素ガス透過速度が少なくとも200m³/(m²・hr・atm)以上の分離膜が好ましく、400m³/(m²・hr・atm)以上の分離膜がより好ましい。但し、分離膜の強度を維持するためには、窒素ガス透過速度は速くても7000m³/(m²・hr・atm)以下が好ましい。

なお、各サンプルの分離係数 α は、何れも30000を超え、良好であった。

[0057] (実施例3)

実施例1に記載した基体の製法と同様に、下地層の平均細孔径が0.3μm～1.5μmとなるように調整した基体を作製した。なお、素管の厚みをそれぞれ1mmとし、素管の気孔率を40%とした。また、各基体の下地層の膜厚を30μmとした。なお、

素管の平均細孔径を調整し、基体の窒素ガス透過速度が $900\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{hr}\cdot\text{atm})$ となるように調整した。そして、用意した各基体表面にゼオライト膜を製膜し、分離膜を作製した。

これら分離膜の分離性能を、実施例1と同様に図5に示すPV試験装置を用いて評価した。分離係数 α 、フラックス $Q(\text{kg}/\text{m}^2\text{h})$ を測定した。測定結果を図7(A),(B)に示す。

[0058] 図7(A)によれば、分離性能 α は、下地層の平均細孔径が $0.4\mu\text{m}$ 以上で5000以上の良好な性能を示している。また、図7(B)によれば、フラックス Q は、下地層の平均細孔径が $1.2\mu\text{m}$ 以下で $5.0\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$ の良好な性能を示している。このことから、下地層の平均細孔径は、 $0.4\mu\text{m}$ から $1.2\mu\text{m}$ であることが好ましいことがわかる。

[0059] (実施例4)

実施例1に記載した基体の製法と同様に、基体の最大細孔径が $4\mu\text{m}$ 、 $7\mu\text{m}$ 、 $9\mu\text{m}$ となるように調整した基体を作製した。なお、各基体の素管の厚みを 1mm 、素管の気孔率を40%とした。また、各基体の下地層の平均細孔径を $0.8\mu\text{m}$ 、膜厚を $30\mu\text{m}$ とした。そして、用意した各基体表面にゼオライト膜を製膜し、分離膜を作製した。これら分離膜の分離性能を、実施例1と同様に図5に示すPV試験装置を用いて評価した。そして分離係数 α を測定した結果を図8に示す。

[0060] 図8によれば、多孔質基体の最大細孔径が $4\mu\text{m}$ 、 $7\mu\text{m}$ 、 $9\mu\text{m}$ と大きくなるにつれて分離係数 α が低下することが確認できた。即ち、多孔質基体の最大細孔径が $4\mu\text{m}$ の場合は分離係数 α が30000であり、 $7\mu\text{m}$ の場合は25000であり、 $9\mu\text{m}$ の場合は2000であった。従って、多孔質基体の最大細孔径は $9\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $7\mu\text{m}$ 以下がより好ましいことが確認された。

[0061] (実施例5)

実施例1に記載した基体の製法と同様に、基体の下地層の厚みが $10\mu\text{m}$ 、 $30\mu\text{m}$ となるように調整した基体を作製した。なお、各基体の素管の厚みを 1mm 、素管の気孔率を40%とした。また、各基体の下地層の平均細孔径を $0.8\mu\text{m}$ とした。そして、用意した各基体表面にゼオライト膜を製膜し、分離膜を作製した。これら分離膜の分離性能を、実施例1と同様に図5に示すPV試験装置を用いて評価した。そして分離

係数 α を測定した結果を図9に示す。

- [0062] 図9によれば、多孔質基体の下地層の厚さが $30\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ と薄くなるにつれて分離係数 α が低下することが確認できた。即ち、多孔質基体の下地層の厚さが $30\mu\text{m}$ の場合は分離係数 α が30000であり、 $10\mu\text{m}$ の場合は1000であった。従って、多孔質基体の下地層の厚さは $10\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $30\mu\text{m}$ 以上がより好ましいことが確認された。下地層の厚さが $10\mu\text{m}$ 未満であると下地層中に欠陥が多くなるから、分離係数が低くなると考えられる。また、下地層の厚さの上限は $200\mu\text{m}$ 程度が好ましい。

- [0063] (実施例6)

実施例1に記載した基体の製法と同様に、下地層のアルミナ粒子のアスペクト比(粒子の長径と短径との比)が1.2、1.05と異なる2種類の基体を作製した。なお、各基体の素管の厚みを1mm、素管の気孔率を40%とした。また、各基体の下地層の平均細孔径を $0.8\mu\text{m}$ 、膜厚を $30\mu\text{m}$ とした。そして、用意した各基体表面にゼオライト膜を製膜し、分離膜を作製した。これら分離膜の分離性能を、実施例1と同様に図5に示すPV試験装置を用いて評価した。そして分離係数 α を測定した結果を図10に示す。

- [0064] 図10によれば、多孔質基体の下地層を構成する粒子のアスペクト比が1.2、1.05と小さくなるにつれて分離係数 α が低下することが確認できた。即ち、下地層を構成する粒子のアスペクト比が1.2の場合は分離係数 α が30000であり、1.05の場合は1500であった。従って、下地層を構成する粒子のアスペクト比は1.05以上が好ましく、1.2以上がより好ましいことが確認された。

- (実施例7)

実施例1に記載した基体の製法と同様に、多孔質基体中のCaとKの合計含有率が0.1mol%、0.5mol%、0.8mol%となるように調整した基体を作製した。なお、基層の平均細孔径を $7\mu\text{m}$ 、気孔率を40%、下地層の平均細孔径を $0.8\mu\text{m}$ 、下地層の膜厚を $30\mu\text{m}$ 、素管の厚みを1mm、素管の気孔率を40%とした。これらの基体の窒素ガス透過速度は $900\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{hr}\cdot\text{atm})$ であった。

用意した各多孔質基体について水熱合成時のアルカリ強度を測定した。その結果

をず12に示す。

図12によれば、多孔質基体中のCaとKの合計含有率が0.1mol%、0.5mol%、0.8mol%と多くなるにつれてアルカリ強度が低下することが確認できた。即ち、CaとKの合計含有率が0.1mol%の場合はアルカリ強度が $13\text{kg}/\text{mm}^2$ となり、0.5mol%の場合は $7\text{kg}/\text{mm}^2$ となり、0.8mol%の場合は $5\text{kg}/\text{mm}^2$ となった。これは、強アルカリの水熱反応溶液で多孔質基体に水熱反応を行う際に、多孔質基体中のCaやKが溶解することで多孔質基体の強度が低下するからである。従って、多孔質基体中のCaとKの合計含有率は0.8mol%以下が好ましく、0.5mol%以下がより好ましいことが確認された。

さらに、用意した各基体表面にゼオライト膜を実施例1に記載した方法と同様に製膜し、分離膜を作製した。これら分離膜の分離性能を、実施例1と同様に図5に示すPV試験装置を用いた評価した。分離係数 α 、フラックス $Q(\text{kg}/\text{m}^2\text{h})$ を測定した。測定結果を図13に示す。

図13によれば、多孔質基体中のCaとKの合計含有率が0.1mol%、0.5mol%、0.8mol%と多くなるにつれて分離係数 α が低下することが確認できた。即ち、CaとKの合計含有率が0.1mol%の場合は分離係数 α が30000であり、0.5mol%の場合は20000であり、0.8mol%の場合は5000であった。従って、多孔質基体中のCaとKの合計含有率は0.8mol%以下が好ましく、0.5mol%以下がより好ましいことが確認された。

(比較例)

実施例1に記載した基体の製法と同様に平均細孔径 $1.3\mu\text{m}$ 、厚み1mm、気孔率40%、窒素ガス透過速度 $400\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{hr}\cdot\text{atm})$ の素管を作製し、その表面にゼオライト薄膜を製膜し、分離膜を作製した。また、実施例1と同様に図6に示すPV試験装置を用いて評価した。評価の結果、分離膜の分離係数 α は10000と良好であったが、フラックス Q は、 $4.0\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$ であった。さらに、平均細孔径の異なる素管を作製し、ゼオライト膜を製膜して、その分離性能を評価した。その結果を図11(A)、(B)に示す。この図から単層の多孔質基体を用いて作製された分離膜では、図11(A)に示すように素管の平均細孔径を小さくするとその分離係数 α は向上するが、図11(B)

)に示すように逆にフラックスQが小さくなってしまふことによって、その総合的な分離性能の向上を見込むことはできない。また、素管の平均細孔径を大きくした場合には、フラックスQの向上は見られるものの、分離性能 α の低下が著しく、総合的な分離性能の向上を見込むことは出来ない。

[0065] 尚、本発明は上述した実施例に限定されるものではなく、本発明の主旨を逸脱しない範囲内で種々変更して実施することが可能である。

図面の簡単な説明

[0066] [図1]本発明の実施の形態による分離膜の一部を示す断面図である。

[図2]分離膜の基層の一例としての素管を作製する方法を示す図である。

[図3]素管の外表面に下地層を形成する方法を示す図である。

[図4]下地層の表面にゼオライト膜を製膜する方法を示す図である。

[図5]パーバパーレーション(PV)試験装置を示す構成図である。

[図6]窒素ガス透過速度と水の透過速度であるフラックスQとの関係を示す図である。

[図7](A)は下地層の平均細孔径と分離係数 α との関係を示す図であり、(B)は下地層の平均細孔径とフラックスQとの関係を示す図である。

[図8]多孔質基体の最大細孔径と分離膜の分離係数との関係を示す図である。

[図9]多孔質基体の下地層の厚さと分離膜の分離係数との関係を示す図である。

[図10]多孔質基体の下地層を構成する粉体(粒子)のアスペクト比と分離膜の分離係数との関係を示す図である。

[図11](A)は比較例における基体の平均細孔径と分離係数 α との関係を示す図であり、(B)は比較例における基体の平均細孔径とフラックスQとの関係を示す図である。

[図12]水熱合成時のアルカリ強度を各試料について測定した結果を示す図である。

[図13]CaとKの合計含有率と分離係数 α を示す図である。

符号の説明

- [0067] 1…素管
2…下地層
3…多孔質基体

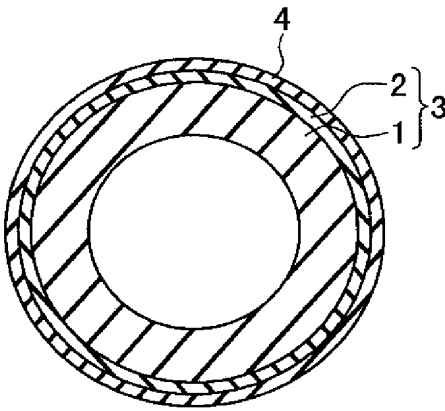
- 4…ゼオライト膜
- 5…真空ゲージ
- 6…管
- 7…容器
- 8…分離器
- 9…液体窒素トラップ
- 10…真空ポンプ
- 11…管
- 12…攪拌装着

請求の範囲

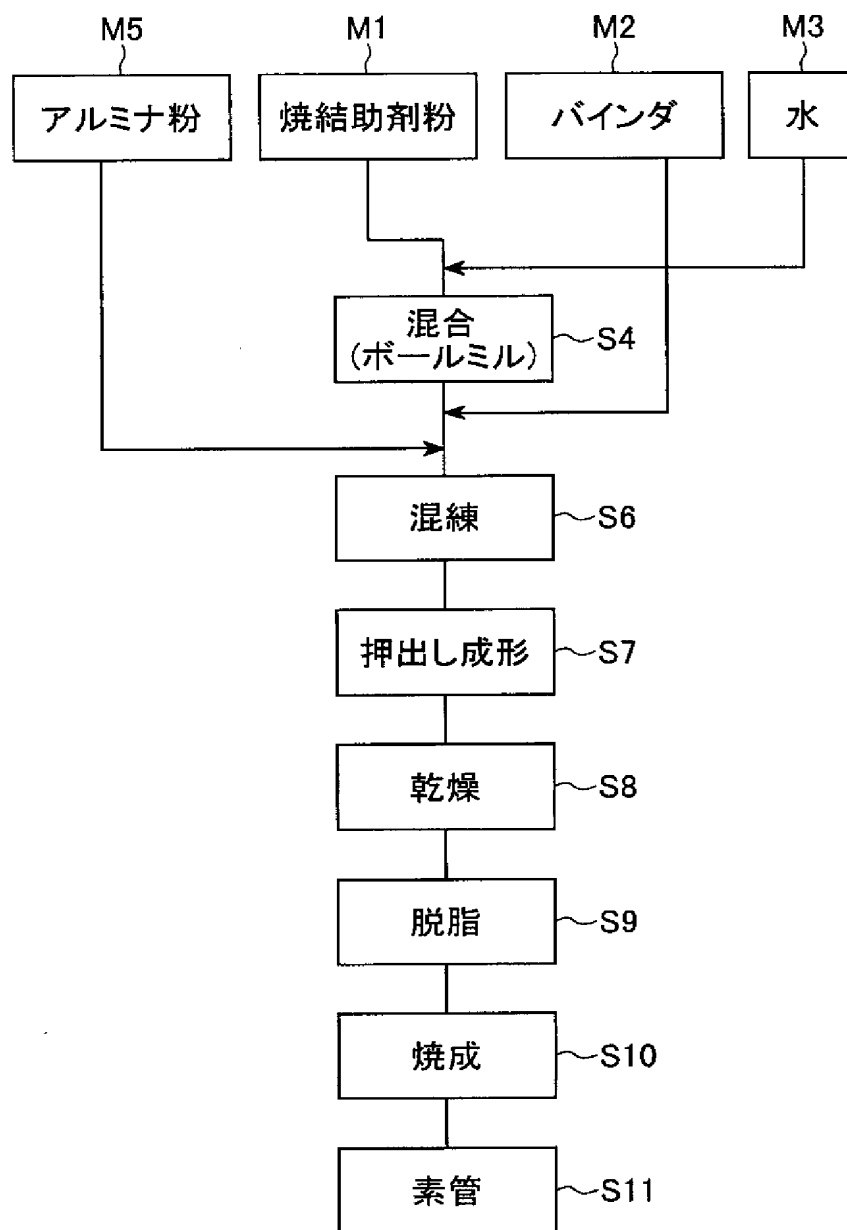
- [1] 主成分がアルミナからなるセラミック焼結材の多孔質基体と、
該多孔質基体の表面に製膜されたゼオライト薄膜と、
を備える分離膜であって、
前記多孔質基体は、基層と、該基層の表面に形成された前記ゼオライト薄膜の下地層とを有し、
前記下地層の平均細孔径が、前記基層の平均細孔径よりも小さいことを特徴とする分離膜。
- [2] 前記多孔質基体の窒素ガス透過速度が、 $200\sim 7000\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{hr}\cdot\text{atm})$ であることを特徴とする請求項1に記載の分離膜。
- [3] 前記窒素ガス透過速度が、 $400\sim 7000\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{hr}\cdot\text{atm})$ であることを特徴とする請求項2に記載の分離膜。
- [4] 前記基層の平均細孔径が $4\sim 12\mu\text{m}$ であり、前記下地層の平均細孔径が $0.4\sim 1.2\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに一項に記載の分離膜。
- [5] 前記基層の厚さが $1\sim 3\text{mm}$ であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか一項に記載の分離膜。
- [6] 前記下地層の厚さが $10\sim 200\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか一項に記載の分離膜。
- [7] 前記下地層を構成する粒子のアスペクト比が1.05以上であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか一項に記載の分離膜。
- [8] 前記下地層を構成する粒子のアスペクト比が1.2以上であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか一項に記載の分離膜。
- [9] 前記多孔質基体の気孔率が $20\sim 50\%$ であることを特徴とする請求項1乃至8のいずれか一項に記載の分離膜。
- [10] 前記多孔質基体の気孔率が $35\sim 40\%$ であることを特徴とする請求項1乃至8のいずれか一項に記載の分離膜。
- [11] 前記多孔質基体は、水を用いたバブルポイント法で測定される最大細孔径が $9\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1乃至10のいずれか一項に記載の分離膜。

- [12] 前記多孔質基体は、水を用いたバブルポイント法で測定される最大細孔径が7 μ m以下であることを特徴とする請求項1乃至10のいずれか一項に記載の分離膜。
- [13] 前記多孔質基体に含有するCaとKの合計含有率が0.8mol%以下であることを特徴とする請求項1乃至12のいずれか一項に記載の分離膜。
- [14] 前記CaとKの合計含有率が0.5mol%以下であることを特徴とする請求項1乃至12のいずれか一項に記載の分離膜。

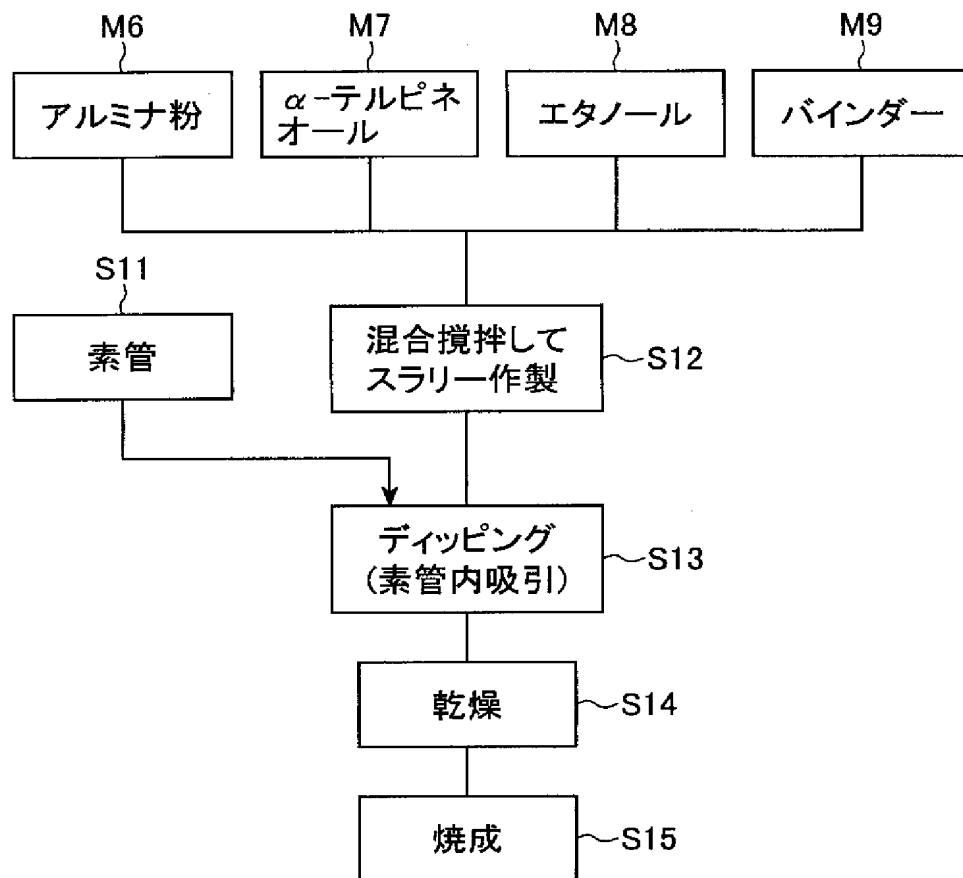
[図1]



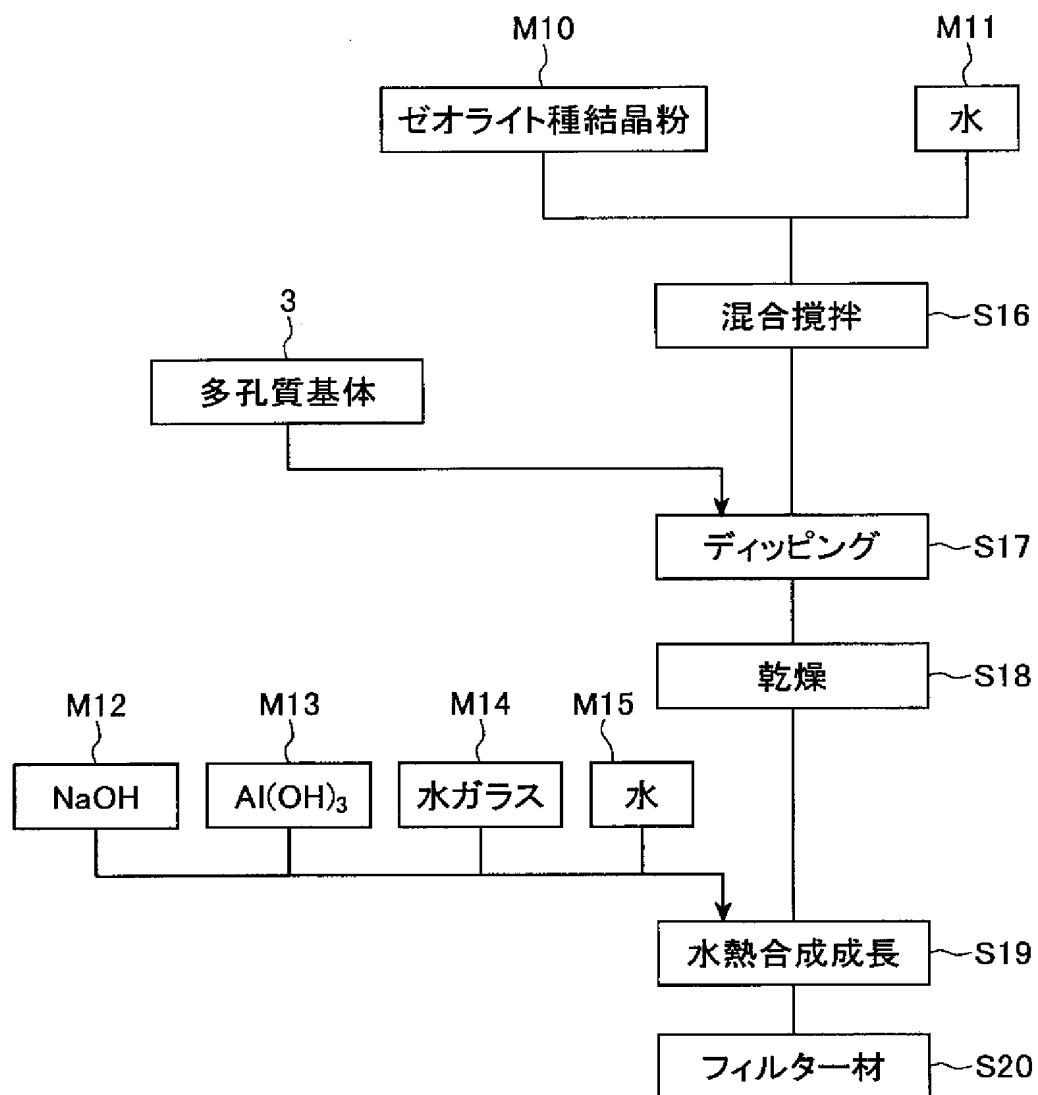
[図2]



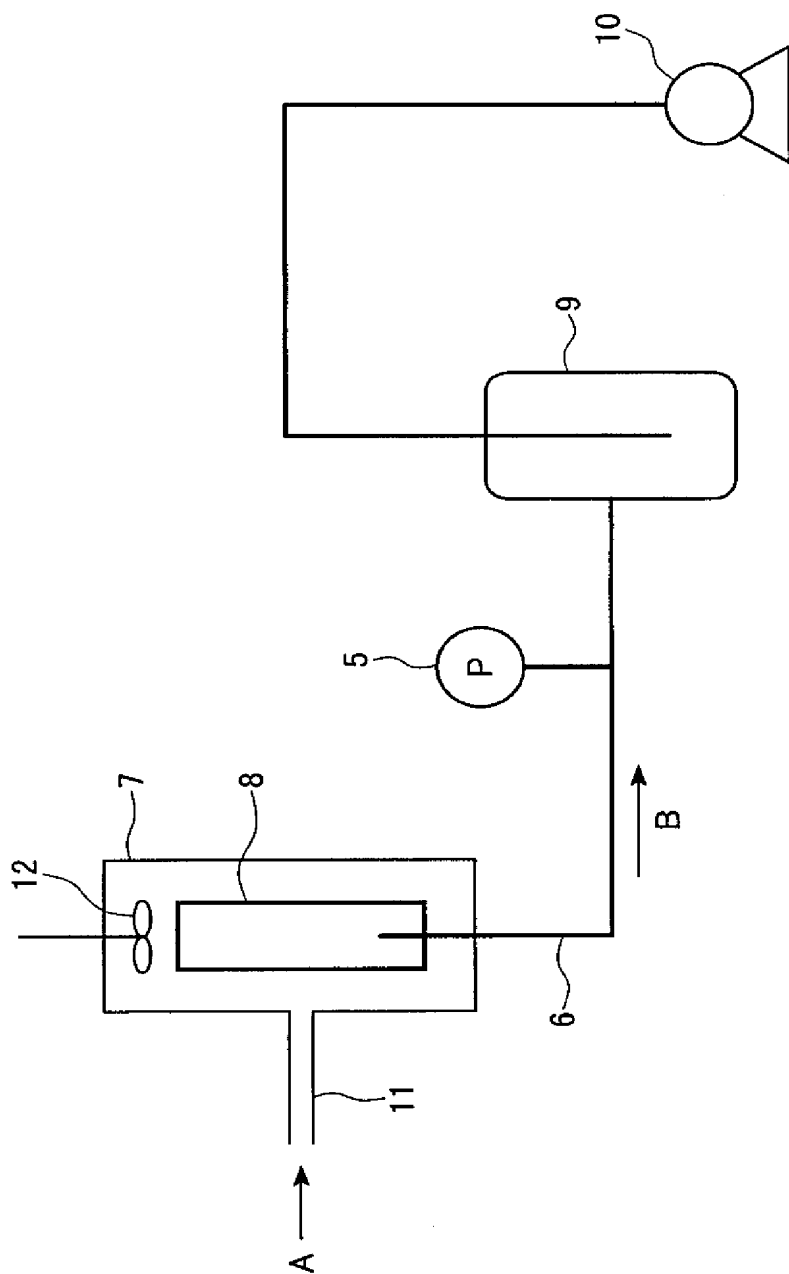
[図3]



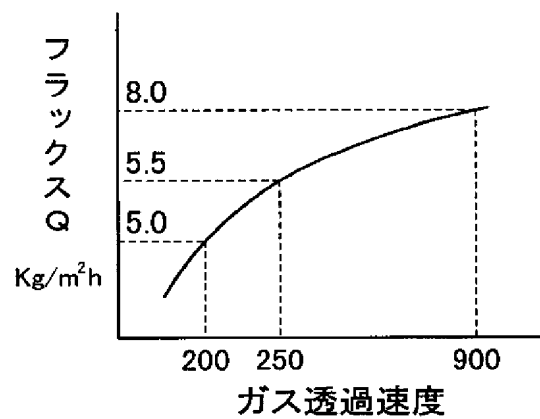
[図4]



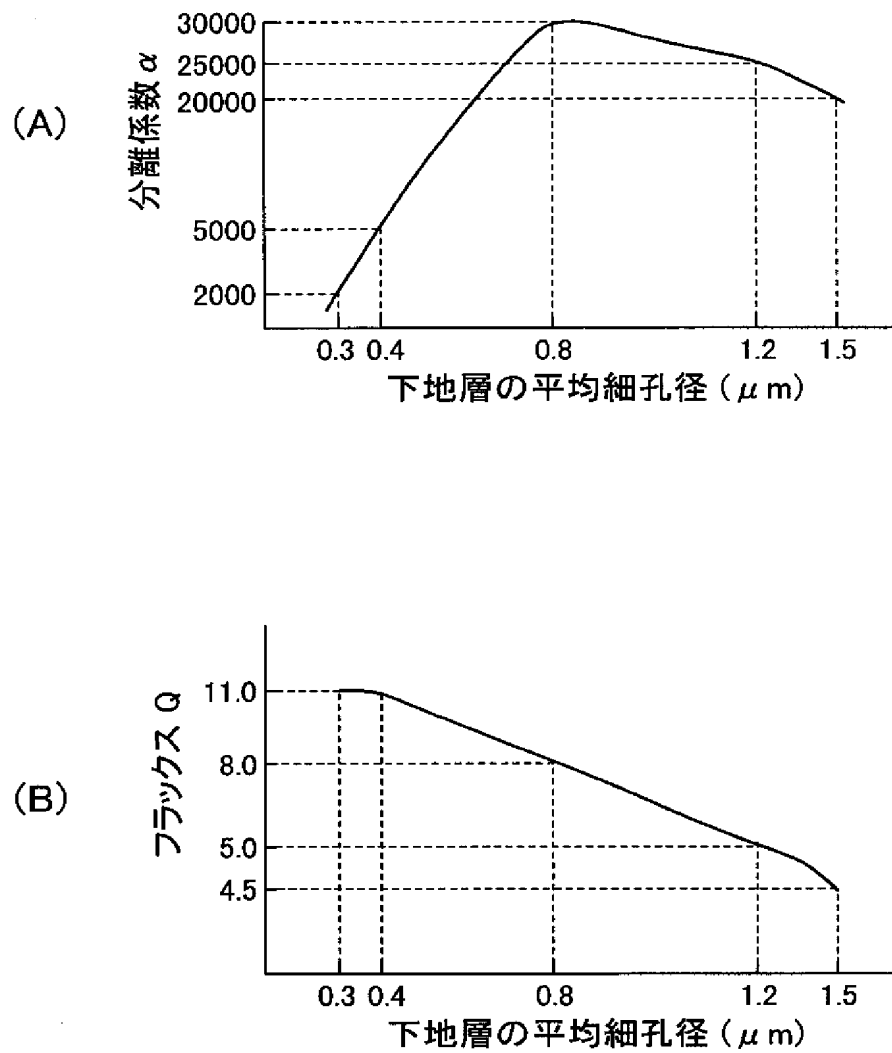
[図5]



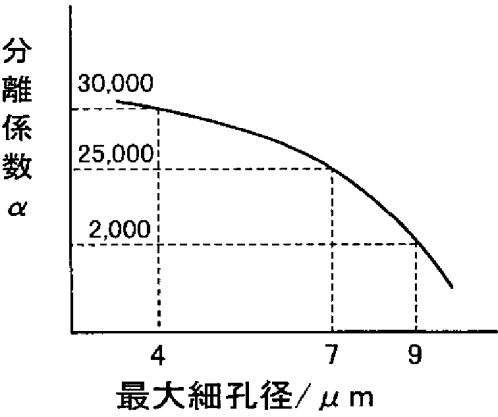
[図6]



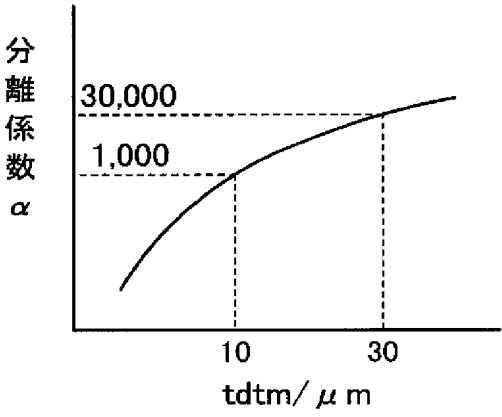
[図7]



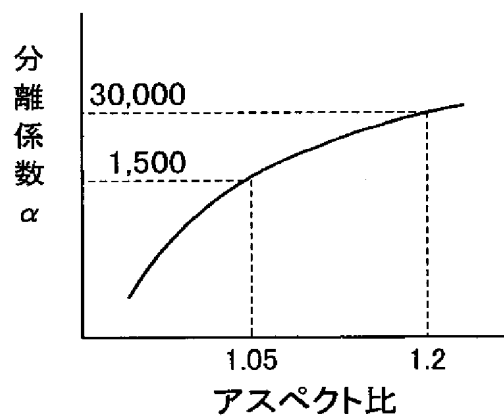
[図8]



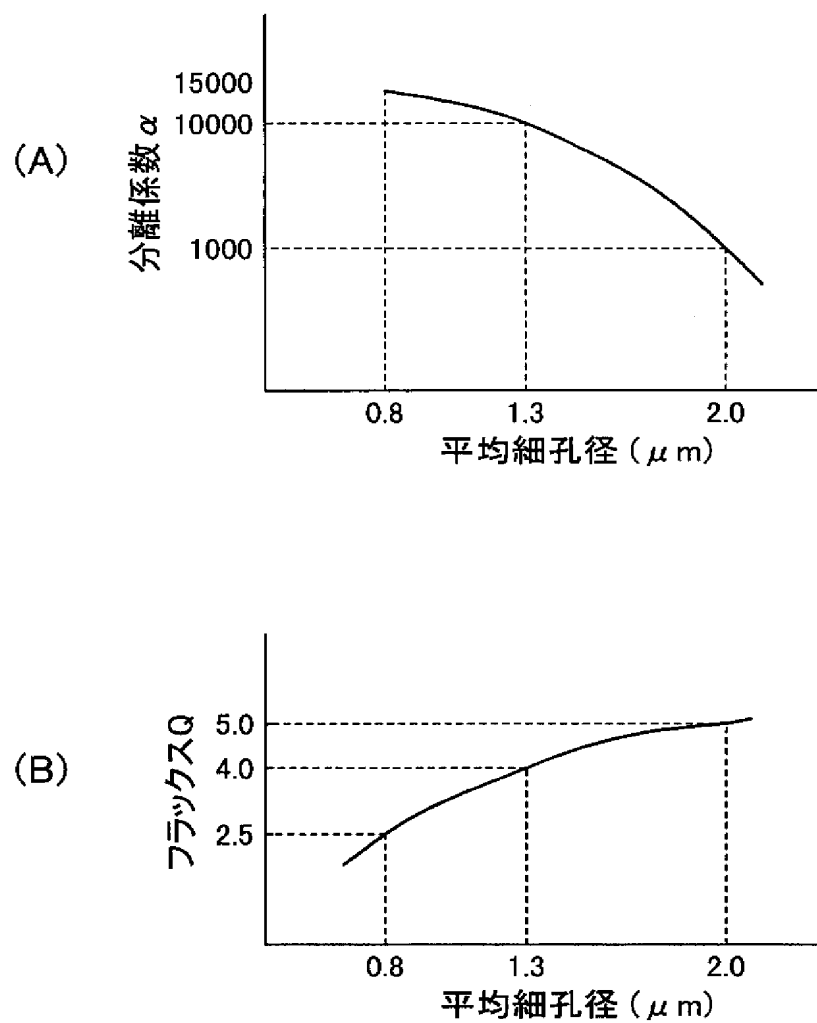
[図9]



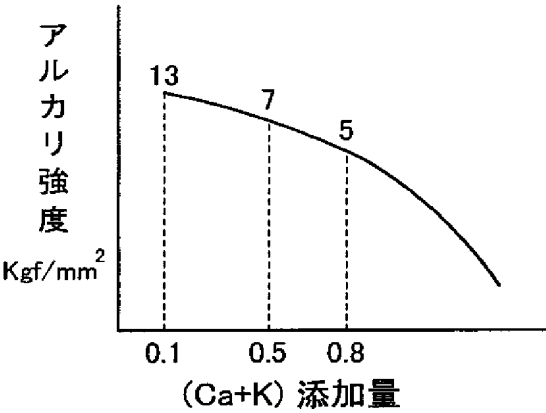
[図10]



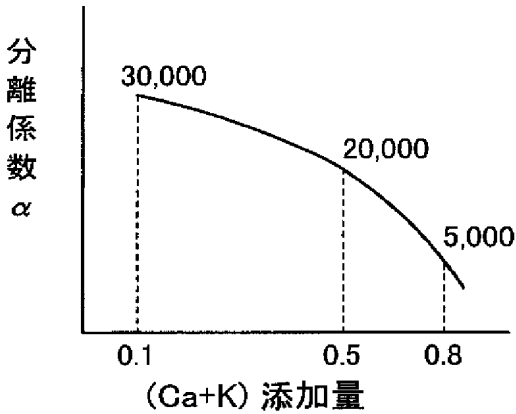
[図11]



[図12]



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004514

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ B01D71/02, 53/22, C04B35/10, 38/00, 41/85

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ B01D71/02, 53/22, C04B35/10, 38/00, 41/85

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPIL (QWEB)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-071258 A (Toshiba Ceramics Co., Ltd.), 11 March, 2003 (11.03.03), Claims; Par. Nos. [0005], [0013] to [0016], [0044] (Family: none)	1-6, 9-12
Y	JP 2001-062265 A (Kyocera Corp.), 13 March, 2001 (13.03.01), Par. Nos. [0029], [0042] to [0044] (Family: none)	1-6, 9-12
A	JP 2003-068629 A (Kyocera Corp.), 07 March, 2003 (07.03.03), Claims; Par. Nos. [0043] to [0052] (Family: none)	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

09 June, 2005 (09.06.05)

Date of mailing of the international search report

28 June, 2005 (28.06.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004514

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-292261 A (Kyocera Corp.), 08 October, 2002 (08.10.02), Claims; Par. Nos. [0047] to [0050] (Family: none)	1-14
A	JP 2002-293656 A (Kyocera Corp.), 09 October, 2002 (09.10.02), Claims; Par. Nos. [0023] to [0026] (Family: none)	1-14
A	JP 63-291809 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 29 November, 1988 (29.11.88), Claims; page 2, lower left column, line 19 to lower right column, line 13 (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C)) Int.Cl. ⁷ B01D71/02, 53/22, C04B35/10, 38/00, 41/85			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C)) Int.Cl. ⁷ B01D71/02, 53/22, C04B35/10, 38/00, 41/85			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) WPIL (QWEB)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
Y	J P 2 0 0 3 - 0 7 1 2 5 8 A (東芝セラミックス株式会社) 2 0 0 3 . 0 3 . 1 1 , 特許請求の範囲, [0005], [0013]-[0016], [0044] (ファミリーなし)	1-6, 9-12	
Y	J P 2 0 0 1 - 0 6 2 2 6 5 A (京セラ株式会社) 2 0 0 1 . 0 3 . 1 3 , [0029], [0042]-[0044] (ファミリーなし)	1-6, 9-12	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 09.06.2005		国際調査報告の発送日 28.6.2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (I S A / J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 齊藤 光子 電話番号 03-3581-1101 内線 3421	4D 3030

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2003-068629 A (京セラ株式会社) 2003. 03. 07, 特許請求の範囲, [0043]-[0052] (ファミリーなし)	1-14
A	J P 2002-292261 A (京セラ株式会社) 2002. 10. 08, 特許請求の範囲, [0047]-[0050] (ファミリーなし)	1-14
A	J P 2002-293656 A (京セラ株式会社) 2002. 10. 09, 特許請求の範囲, [0023]-[0026] (ファミリーなし)	1-14
A	J P 63-291809 A (出光興産株式会社) 1988. 11. 29, 特許請求の範囲, 第2頁左下欄第19行一 同頁右下欄第13行 (ファミリーなし)	1-14